EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

: 54119027

PUBLICATION DATE

14-09-79

APPLICATION DATE

07-03-78

APPLICATION NUMBER

53024983

APPLICANT: HOKKO CHEM IND CO LTD;

INVENTOR: YAMADA YOSHITAKE;

INT.CL.

: A01N 9/12 A01N 9/20 A01N 9/24

TITLE

: AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL MICROBICIDE

ABSTRACT :

PURPOSE: To provide the title agent containing a specific naphthoquinone derivative as

an effective component.

CONSTITUTION: Powder, wettable powder, emulsifiable concentrate, etc., containing a naphthoquinone derivative of the formula (R₁ is CH₂SR₃, CHR₄R₅, NHR₆; R₂ is OH, halogen, alkylthio, phenylthio; R₃ is alkyl, cyclohexyl, alkenyl, or benzyl or phenyl which may be substituted by halogen or lower alkyl; R_{4,5} are cyano, acyl, lower alkoxy carbonyl; R₆ is H, or phenyl which may be substituted by halogen, lower alkyl, lower alkoxy or carbonyl), as an effective component.

EFFECT: Highly effective to rice blast, helminthosporium leaf spot of rice plant, late blight of tomatoes, etc.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭54-119027

	識別記号	҈ 日本分類	庁内整理番号	❸公開 昭和	054年(19	79)9月14日
A 01 N 9/12		30 F 35	7731—4H	発明の数	1	
A 01 N 9/20		30 F 36	7142-4H	審査請求	未請求	
A 01 N 9/24		30 F 371.211	7731—4H			(全 10 頁)
•		30 F 371.214				
	<u> </u>					

匈農園芸用殺菌剤

②特 願 昭53-24983

②出 願 昭53(1978) 3月7日

⑩発 明 者 長井繁喜

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 広田洋二郎

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 寄恵隆

宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社中央研究所内 沙 明 者 日比徹

同

宇部市大字小串1978番地の5

宇部興産株式会社中央研究所内

同 佐藤克己

平塚市纏311-33

山村宏志

秦野市下大槻410番地 下大槻

団地 2 - 10-304

⑪出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町一丁目12番32号

個代 理 人 弁理士 山下白

最終頁に続く

明 船 1

1.発明の名称 農園芸用殺菌剤

2.特許請求の範囲

一般式

【式中、 R1位 CH2SR3(ただしR3位 アルキル基、 シクロヘキシル準、アルケニル為、ペンジル為 またはフェニル為を示しそしてフェニルをはハ ログン原子または低酸アルキル為で値換されて いてもよい)、 CH R5 (ただしR4かよび R5は间 一または相異つてもよくシアノ差、アシル無ま たは低級 アルコキシカルボニル系を示す)また は NHR6(ただし R6は 水 無原子またはフェニル巻 を示してしてフェニル巻はハログン原子、 仏敬 ンル素で世換されていてもよい)を示し、そして R2は水殻素、ハログン原子、アルキルチオギまたはフェニルチオ素を示す〕で扱わされるナフトキノン誘導体を有効収分として含有することを特徴とする無國芸用殺患剤。

3.発明の詳細な説明

本発明付、一般式(])

【 式中、 R1は CH2 SR3(ただし R3は T ルギル基、 ンクロヘギンル基、 T ルケニル基、 ペンジル基 またはフエニル基を示しそしてフエニル素はハ ログン原子または低級 T ルギル基で 値換 されて いてもよい)、 CH R4 R5 一または相乗つてもよくシアノ茶、 T シル基ま たは低級 T ルコキシカルポニル基を示す)また は NHR6(ただし R6位 水 無原子またはフエニル基を示してしてフェニル基はハログン原子、 仏教フルコキシ基またはカルボキシル基で 値換されていてもよい)を示し、 そして R2位 水 節 蒸、ハログン原子、 アルキルチ オ 秦またはフェニルチオ 悪を示す〕で 安わされるナフトキノン 誘導体を 有効 成分として なる 農園芸用 教覧 別 に 関する。

本発明者等は多数のナフトキノン誘導体を台台して髪閣芸用殺閣剤としての有用性について

お開照54-119027(2) 鋭意物制した。その結果一般式(I) で扱わされる 一群の化合初がイネのいもち病、どま葉枯病か よびトマトの疫病などに使れた防除活性を有す ることを見出した。

一般式(I)で表わされる化台初は次の反応式で がされる方法により製造することができる。

(1) OH +
$$K_{5}SH+HCHO \rightarrow$$
 OH $CH_{2}SR_{3}$

(2) OH CL

$$R_{4}$$

$$CH^{\Theta}Na^{\oplus}$$

$$R_{5}$$

$$R_{2}$$

$$CH^{\Theta}N^{2}$$

$$R_{5}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

$$R_{5}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

(3) (a)
$$C_{\ell}$$
 C_{ℓ} C_{ℓ

$$\begin{array}{c}
0 \\
0 \\
0
\end{array}$$

(İ-e)

(H1~H6 の定数は前配と向じてあり、そして -SR7は H2の定義中のアルキルチオ基またはフエニルチオ差を示す。)

これら化台初の若干の製造例を次に掲げる。

2 ー ヒドロキシー 1,4 ー ナフトキノン (ラウソン) 25 g (0.014 モル) とエテルメルカブタン 1 g (0.016 モル) をジオキサン 6 0 et に密飾し、4 g の 3 7 % ホルマリン 水溶液を加えて 2 数気焼中 1 5 に 3 高の 3 6 % 濃塩酸を 加えて 22 数気焼中 1 時間 敷配した。 放管 後、 内容 初を 4 0 0 et の水中に 加えてエーテル 抽出した。 エーテル 層を無水低酸マグネシウム で乾燥後、エーテルを 液圧下に 留去した。 待られた 残値をメタノールより 結晶化して m.p.122~125 c の 黄褐色 砂粉末

元条分析 C H 計算値 61.54 4.25 実剤値 61.28 4.40

MASS(m/e 值) m/e

248 親ピーク(MW.248)

製造例 2

金属ナトリウム Q 4 9 (Q Q 1 7 モル)を 6 終ジオキサン 3 0 W と 6 終 エタノール 3 0 W の 復合 密 W の 中 に 加 えて 塗 磁 下 に 並 属ナトリウム が なく なるまで 撹拌して ナトリウムエトキサイド 格 依 を 誘 製 し アセト 酢 飯 エ テル エステル 2 4 9 (Q 0 1 8 モル)を 加 え 1 時 間 撹拌した。 次 い で 2,3 ー ジクロルー 1,4 ー ナフトキノン 3 5 9 (Q 0 1 6 モル)を ジオキ サン 1 0 0 W に 唇 解して かき、 量 温 撹拌下 に 上 記 に 調 製 した CH₃ COC₁M2CC₂H5

特開昭54・119027(3)のジオキサン帝族をこれに一時に加えて至端で5時間反応させた。反応後、内容初を水中にあけて提择しながら希場館で観性化して氷冷し、析出初を炉別水洗佐、エタノールー水より再結晶してエ・p・103~105℃の黄金色粒状晶259

IR(car−1

1740a=1 -COOC2H5

1660am キノン> C= OおよびCOCH5(加つている)

1600a=1 ペンゼン缶

製造例 3

金属ナトリウム Q 4 6 9 (Q 0 2 モル)を乾燥ジオキサン 3 0 ml と乾燥エタノール 3 0 ml の混合 密挺中に加えて単温でナトリウムがなくなるまで批伴したのち、アセチルアセトン 2 9 (Q 0 2 モル)を加えてさらに 室温で 3 0 分後押を扱けた。 仄いて 2 ープロモー 1.4 ーナフトキノン 4.6 9 (Q 0 0 2 モル)をジオキサン 5 0 ml に依然 して上記の CH3 COCH2 のジオキサン 搭 液 に 何下し、 その後 1 時間 遊流した。 放 帝 後、 内容が を水中にあけて 希 塩酸で 酸性化 し、 酢酸エチルで 地 以 ・ 成 正 テル を 城 を マグ ネン ウムクロマト で 像後、 成 正 下 を 概 を 留 去 した。 残 近 を 少量 の ペンセンに を 解 し、シリカグルカラムクロマト

グラフィーを行ないペンゼンで容出した。 敷初 化唇出してくる質色のフラクションを集めて減 圧下にペンゼンを出去し、残液をペンゼン-n-ヘキサンより再結晶して m.p.140~142 t.0 質 金色針状 4.189 を込み、収率2 R %

元 条 分析
計 集 値 5 3 8 9 2 9 9
実 測 値 5 3 6 1 2.8 7

MASS(m/e 値) m/e MW 334

334 親 ビーク (小 さ い)

COCH 3

COCH 5

237

-159-

数选例

特開昭54 -119027(4)

2.3 - ジクロルー 1.4 - ナフトキノン 8 9 (0.035 モル)とアニリン 34 9 (0.037 モル) とをエタノール 5 0 0 配中に加えて 6 時間遺死 し、放発後析出初を沪別してエタノールージオ キサンより再紹晶して n.p. 2 1 2 C の赤色針状晶 4.2 9 を初た。収率 4 3 %。

IR(cm-1)

3 2 5 0 cm-1 NH

1670cm +/>>c=0

1 A 3 D cs コ キノン二旅行台

2 - ブニリノー3 - クロールー 1,4 - ナフト サノン (U-940) 2.8 g (QO1モル) とエテルメ ルカプタン Q.8 g (QO13モル) とをエタノール 1 O D W中に加え、さらに粉砕 した水酸化ナト リウム Q.4 g (QO1モル) を加えて 2 時間 歴仇し、 放冷依析出初を炉別し、エタノールより再結晶 して m.p. 9 9 ~ 1 O O C O 紫色轉片 晶 1.8 g を 待た。

IR(cm-1)

3 2 5 D cm - 1 NH

1660ax-1 #/>>C=0

MASS(m/e) m/e MW 309

309 親ピータ

製造例 6

2,3 - エポキシー2,3 - ジヒドロー1,4 - ナフトキノン29(0012モル)とアニリン1.3 9(0014 モル)とをエタノール7 0 配中で5時間渡死して放除後析出初を炉別し、偽エタノールで抗率してm.p.217~219Cの青葉色薄片結晶1.5 9 を得た。収率5 1 %。

IR(cm-1)

3 4 0 0.cm⁻¹ OH

3300 cm⁻¹ NH

1660an-1 #/>>C=0

1610 cm-1 キノン二動結合

MASS(m/e) m/e MW 265

265 親ピークならひに基準ピーク

このようにして製造された一般式(I)の化台初 例を銀1 表に示す。

なお化合物番号は以下の実施例および試験例 においても参照される。

	第 1 册			特牌昭5	4 - 1 1 5 0 2 7 (5)
化合物 告	化学概造式	初 性 値 [融点(C)また 11屈折率 nu)	7	CH ₂ SC ₆ H ₁₃ -n	79~80 C
1	CH ₂ SC ₂ H ₅	122~125C	8	CH ₂ S-H	109~1110
2	CH ₂ SC ₃ H ₇ -D	105~1060	9	CH ₂ S-CH ₂ CH-CH ₂	106~108 C
3	CH 28C 3 H 7 -1 80	98~100C	10	CH ₂ S-CH ₂ C-CC _H	79~82°C
4	CH2SC4H9-n	188~190℃ (分解)	11	CH ₂ SCH ₂ O	113~114°C
5	OH CH2SC4H9-1S	185~186C	12	CH ₂ S-CH ₂ OCL	150~152°C
6	CH ₂ SC ₄ H ₉ -sec	92~93C	13	OH CH28-CH2 C-5H7-180	113~118C
				·	
14	CH2SCH2-CL	150~151C	21	COCH3	130~132°C
15	CH ₂ S O	145~148 C	. 22	C2 C00C2H5	83~85°C
16	CH ₂ S-O-CL	166~170 C	23	CH COOC 2H5	101~103 C
17	CH ₂ S-CCH ₅	.119~121¢	24	COOC ₂ H ₅	103~105°C
18	O CH 2 S-O-CH 3	121~124 C	25	CH COOC 2H5	109~111¢
19	COCH ₅	140~142 C	26	CO C	180~182°C
20	COCH ₅	95~96 C	27	CH COOCH 5	149~151C

				٠.	
				4	非開昭54 -119027(6)
28	CH COCHS	$n_D^{27} = 1.6430$	35	SC ₆ H ₁₅ -n	120~122 C
29	CC COOCH,	142~144C	36	NH ₂	171~172C
30	CH COOC5H7-1so	122~124 C	37	NH-O	212C
31	CH COOCAH9-D	$n_D^{27} = 1.5602$	38	NH CL	209~210 C
32	NH ₂ SC ₂ H ₅	116~119 C	39	NH O	172~174 C
3,3	NH ₂ SC ₃ H ₇ -n	105~107C	. 40	NH CL	5 197~198 C
34	NH ₂ SC ₄ H ₉ -sec	83~85°C	41	NH OO	^{32H} 5 178∼179℃
		•			
42	O NH-O	144~149°C	49	NH Sc 6 H 1 5-D	88~89°C
43	NH -OCZ	261~262°C	50	S O	167 ~ 169℃
44	NH-CZ	182~183C	51	он он	2 17~219℃
45	NH -O-coo	H 309~310℃	52	NH-CZ SC2H5	24B~249C
46	NH O SC 2 H 5	99~100℃	53	SC3H7-n	132~133C
47	SC 3 H 7 - D	105~106°C	54	O NH C C	142~143 C
48	NH O	122~123°C		NH -O	131~135C

本発明の般園芸用般的別は粉削、水和削、乳削、粒削、被粒削をよびその他の一般に行なわれる形態の染剤として使用することが可能である。本発明において使用される担体に随定されるのではない。 歯体担体としては例えば様々の粘土類、カオリン、クレー、けいそう土、タルク、シリカ等が挙げられ、液体批体としてななののないのではなる有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分化台初に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の分に対して密媒に係る有効の対に対して密媒に使いませんがある。

9 8 部を均一に混合粉砕すれば有効取分 2 %を 含有する粉剤を得る。このものを便用する場合 は 1 0 アール当 9 1 回に 1 ~ 6 kgをそのまま撤 粉板にて種物に散布する。

爽施例2 (水和劑)

制配化合物番号 2 の化合物 7 0 部、リグニンスルホン酸カルンウム 2 部、アルギルベンゼンスルホン酸カルンウム 3 部、ボリオキンエチレンノニルフェニルエーテル 5 部 および白土 2 0 部を 均一に 復合して 徹 地に 粉砕 し、均一組 成の破物来状の 有効 成分 7 0 % を 3 有 した 水和 剤を 得る。 このものを 使用する 場合に 水で 6 0 0~1000倍に 称釈して 植物に 散布する。

奥施例3 (乳劑)

前配化台初番号19の化合初60部、ポリオキシエテレンノニルフエニルエーテル17部およびキシレン23部を進合して希解すれば有効

特開昭54-119027の

るものおよび非密無であつても補助剤により容易に本発明の有効の分化合物を分散すたは経解し得るものならは使用できる。例えばペンセン、キシレン、トルエン、ケロシン、アルコール知、ケトン類、ジメチルスルホオキサイト、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これに飛船引、例えば戦剤、とは動剤、放射性をあるするのと、放射性をある。また本発明に係る有効の分化にその投歯剤、除草剤、強靭生長調節をしての投歯剤、除草剤、強靭生長調節剤などと混合して使用することも可能である。

次に本発明の実施例を若干示すが、主製化台 初かよび添加初は本実施例に限定されるもので はない。

実施例1 (粉剤)

前配化台初番号1の化台初2部およびクレー

成分 6 0 % を含有する乳剤をやる。 このものを 使用する場合は水で希釈して 600~1000倍裕 被にして植物に散布する。

実施例4 (粒剤)

削 記 化 台 初 街 号 4 4 の 化 台 初 5 部 、 ラ ウ リ ル サ ル フ エ ー ト 1.5 部 、 リ グ ニ ン ス ル ホ ン 酸 カ ル ン ウ ム 1.5 部 、 ベン ト ナ イ ト 2 5 部 お よ ひ 白 土 6 7 部 に 水 1 5 部 を 加 え て 混 練 般 で 庭 練 し た 後 造 粒 機 に て 造 粒 し 、 死 勧 乾 練 檢 で 乾 樂 す る と 5 % 粒 剤 が 初 ら れ る 。 こ の も の を 便用 す る 場 台 は 1 0 ア ー ル あ た り 1 回 に 0.5 ~ 6 kg を 散 布 す る 。

次に本発明による 歳 関芸用 教 随 剤 の 防 除 効 集 を 試験 例によつて 具体的 に 説明 する。

凤峽州1 水稲のいもち病防除効果試験

温室内で直径9㎝の紫焼鉢で土耕栽培した水稲(品種:朝日)の第3葉期苗に実施例3に単じて陶製した乳剤の所定優度素液をベルジャー

						354 - 1 1 9 0 2 7 (8)
ダスターを用いて均一に散	布した。散布	51日後	2 4	200	100	なし
にいもち病菌胞子恐燭般を	哄務接権 した	と。接種	2 5	"	888	"
後一夜遊室条件(遊展95~			2 6	"	8 1. 4	**
25℃)に伏つた。按権5			2 7	"	9 3 1	"
あたりの病斑数を調査し防			28.	"	9 6.3	"
			3 6	"	7 6 1	"
算出した。 無散布区の病斑数~1	6 女尺の病帯数		3 7	"	8 8.7	"
防除恤%	>	< 1 0 0	3.8	,,	800	*
無散布区の		i. +- h -77	4 4	"	1 8 0	· #
次にその飫験結果を示せ				<i>m</i> .	7 9. 3	7
ある 。		**	4 6	,,	9 1. 0	"
<u>第 2</u>	2 <u> </u>		4 7		7 6.1	<i>m</i>
化合初版 散布嵌度(ppm)	防鮮 60(%)	<u> </u>	4 8	,,		
4 200	883	なし	4 9	~	9 1. 0	-
5 "	8 2.8	*	5 5	"	100	•
1 2 "	8 5. 6	"	5 6	"	100	•
2 0 "	7 6. 9	• #	8	"	8 5. 5	*
2 2 "	8 2 5	*	1 0	"	7 5.3	"
·						
			∌ る•			
14 200	8 3.4	なし	ę,, •	第	. 3 表	
比較聚剤 " (EDDP乳剤)	97.3	<i>"</i>	化合物	<u></u>		仙(2) 楽 書
無処理区	0		1	-		
			2		, o	
比較如剤BDDPは化学名	0 - エチル	s.s - ジフ				5.0 *
エニルホスホロジチオレ	・一トを含有	する市販の		•		
殺歯削である。				5	, 10	. •
試験例2 水稲ときはか	i n. 病 伤 除 効	果試験	•	6	<i>"</i> 1, (0 "

5日後に第4葉の1葉あたりの病癌数を調査し、

温室内で直径9aaの素焼鉢で土耕栽培した水

稲(品様:朝日)の第4本葉期苗に実施例2に

単して鶴製した水和剤を水で希釈し所定の微度

にした紫液を散布し、散布 1 日後に超さまはがれ病菌の分生胞子懸胸液を噴霧接種した。接種

ئُد

2 3	500	100	なし
2 4	"	100	*
2 7		9 7. 4	-#
3 7	"	100	"
4 5	~	100	*
4 7	*	7 7. 1	"
比較薬剤	"	9 6.8	"
(トリアジン水和剤)	"		~
無処理圧	-	O	_

比較薬剤トリアシンは化学名 2.4 - ジクロロー 6 - (o - クロロアニリノ) - 1.3.5 - トリアジンを含有する市販の股朗剤である。

試験例 3 トマトの投病防除効果試験

2 3	500	100	なし
2 7	,	8 0.0	. "
2 9	"	9 5.0	. "
3 7	"	100	~
5 4	"	9 3 3	~
5 7	•	983	"
比較薬剤 (TPN)	7.	8 1.7	"
無処理区	-	a ·	-

比較乗削 TPN は化学名テトラクロロイソフタロニトリルを含有する市販の数値列である。

有許出組人 字部 與 産 株 式 会 社

间 北舆化学工業株式会社

代理人 弁理士 山 下 自三溢

特開昭54-119027(9) 吸粉器により飲布し、散布1日後に馬鈴薯塊基上に形成させたトマト投納限の遊走子のうを水で希釈して懸滅させ、トマト葉に点摘接機した。 接種後20℃に保ち(健康95~98%)3日後 に各区における投納業配的を助産し欠式により 防険血路を異出した。なお本以続に1と3違制 で行なつた。

(A) - 聚剂散布 -- 業での発料業率 防除価約=-----××100

然似他的我想来让少先别来中的

次にその試験脳珠を示せは34 4 8 のとおりである。

第 4 表

化台初加	散布減度(ppm)	防除1的%	美 岩
7	5 O U	9 3.3	なし
1 9	•	1 0 0	*

第1頁の続き

東京都中央区日本橋本石町 4 丁 目 2 番地

-165-

特別 昭54-119027(10)

EL F

1) 特許額求の範囲を別数のとおり補正します。

2) 第2頁下から第5行において「フェニル基 は」とあるを「フェニル基かよびペンジル基

は」と補正します。

手続補正費

昭和53年 4 月27日

特許庁長官 郎 谷 馨 二 殿

1.事件の表示

昭和 5 5 年特許顯第 2 4 9 8 3 号

2.発明の名称

美國芸用殺菌剂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出職人

住所 山口県宇部市西本町 1 丁目 1 2 番 5 2 号

名称 (020) 字部與意株式会社

4.代 璽 人

- 11. 西 - 東京都千代田区館町3丁目2番地(相互第一ビル)

電點 (261) 2 0 2 2

я, а (6256) 10

5. 補正命令の日付 (自発)

有新 休 月 内皮强进时间

6. 補 正 の 対 象 明細書の判許請求の範囲および発明の 詳細な説明の糖



2.特許請求の範囲

一般式



【武中、R1 は CH28RS(ただしR3はアルキル基、シクロヘキシル基、アルケニル基、ペンジル基またはフェニル基を示しそしてフェニル基をよびペンジル基はハロケン原子または低級アルキルとで置換されていてもよい)、 CH(R5 (ただしR4) になってりま、アシル話または低級アルコキシカルボニルとを示す)または NHRa (ただしRaは水気原子またはフェニル基を示しそしてフェニル素はハロゲン原子、低級アルキル悉、低級アルコキシ基またはカルボキシル素で置換されていてもよい)を示し、そしてR2は水低薬、ハロゲン原子、ア

ルキルチオ燕さたはフエニルチオ熱を示す〕で 装わされるナフトキノン誘導体を有効成分とし て含有することを特徴とする機関芸用教協剤。

-166-

BEST AVAILABLE COPY